CANMET

RAPPORT 82-16F

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

MW-1: MINERAI DE FER DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉ

H.F. STEGER, W.S. BOWMAN ET R. SUTARNO

46 pp

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

DÉCEMBRE 1982

MAY 18 1984
MICROMEDIA

Energy, Mines and Resources Canada

Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1981

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Hull, Québec, Canada K1A 0S9

CANMET
Énergie, Mines et Ressources Canada,
555, rue Booth
Ottawa, Canada K1A 0G1

ou chez votre libraire.

Nº de catalogue M38-13/82-16F
ISBN 0-660-91274-1

Canada: $4.50
Hors Canada: $5.40

Prix sujet à changement sans avis préalable.

MW-1: MINERAI DE FER DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉ

par

H.F. Steger*, W.S. Bowman** et R. Sutarno*

SYNOPSIS

Un échantillon de 256-kg de concentré de minerai de fer, MW-1, provenant du mont Wright, au Québec, a été préparé comme matériau de référence de composition déterminée. Le MW-1 a été tamisé à 82 µm, mélangé en lot de minerai, embouteillé en unités de 200 g et soumis à des essais d'homogénéité par la méthode de fluorescence X et par des méthodes chimiques.

En vertu d'un programme analytique de "libre choix", 15 laboratoires ont soumis des résultats sur chacun des deux flacons de MW-1 pour un des douze constituants ou plus, dont huit ont été finalement certifiés. Leurs valeurs recommandées sont: Fe - 66,08%; Fe(II) - 1,36%; SiO_2 - 4,60%; Al_2O_3 - 0,30%; CaO - 0,054%; MgO - 0,032%; P - 0,011%; et K - 0,011%. Les valeurs provisoires pour les quatre autres constituants sont: TiO_2 - 0,13%; Mn - 0,016%; S - 0,011%; et Na - 0,011%.

---

*Chercheurs scientifiques et **Technologue, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.

Nota: D'autres membres des Laboratoires des sciences minérales ont aussi contribué à la certification du MW-1.

MM-1: A CERTIFIED REFERENCE IRON ORE

by

H.F. Steger*, W.S. Bowman** and R. Sutarno*

SYNOPSIS

A 256-kg sample of an iron ore concentrate, MM-1, from Mount Wright, Quebec was prepared as a compositional reference material. MM-1 was screened to pass 82 μm, blended in one lot, bottled in 200-g units and tested for homogeneity by X-ray fluorescence and chemical methods.

In a "free-choice" round-robin analytical program, 15 laboratories contributed results for one or more of twelve constituents. Eight of these were ultimately certified and their recommended values are: Fe - 66.08%; Fe(II) - 1.36%; SiO_2 - 4.60%; Al_2O_3 - 0.30%; CaO - 0.054%; MgO - 0.032%; P - 0.011%; and K - 0.011%. Provisional values for the other four are: TiO_2 - 0.13%; Mn - 0.016%; S - 0.011% and Na - 0.011%.

---

*Research Scientists and **Technologist, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa.

Note: Major contributions to the certification of MM-1 were also made by other staff members of the Mineral Sciences Laboratories.

TABLE DES MATIÈRES

Page

SYNOPSIS 1
SYNOPSIS ii
INTRODUCTION 1
NATURE ET PRÉPARATION 1
PROGRAMME D'HOMOLOGATION ENTRE LABORATOIRES 1
TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES 15
Détection des valeurs aberrantes 15
Confirmation d'homogénéité basée sur les résultats des laboratoires 15
Estimation des valeurs reconnues et limites de confiance de 95% 15
Critère d'homologation 25
DISCUSSION 25
Données pour le cuivre, le nickel et le zinc 25
BIBLIOGRAPHIE 29
ANNEXE A - ESSAI D'HOMOGÉNÉITÉ DU MW-1 .....A-31
ANNEXE B - LABORATOIRES PARTICIPANTS B-37

TABLEAUX

No.

1. Analyse granulométrique (tamisage par voie humide) 1
2. Valeurs recommandées et statistiques connexes (valeurs aberrantes exclues) 2
3. Valeurs provisoires et statistiques connexes (valeurs aberrantes exclues) 2
4a. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer total 3
4b. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer ferreux 4
4c. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bioxyde de silicium 5
4d. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde d'aluminium 6
4e. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bioxyde de titane 7
4f. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde de calcium 8
4g. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde de magnésium 9

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

4h. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le manganèse 10
4i. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le phosphore 11
4j. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le soufre 12
4k. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sodium 13
4l. Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le potassium 14
5. Résultats des tests t entre des bouteilles au niveau de signification 5% (valeurs aberrantes exclues) 15
6a. Résumé des méthodes analytiques pour le fer total (valeurs aberrantes exclues) 16
6b. Résumé des méthodes analytiques pour le fer ferreux (valeurs aberrantes exclues) 17
6c. Résumé des méthodes analytiques pour le SiO_2 (valeurs aberrantes exclues) 17
6d. Résumé des méthodes analytiques pour Al_2O_3 (valeurs aberrantes exclues) 18
6e. Résumé des méthodes analytiques pour le TiO_2 (valeurs aberrantes exclues) 19
6f. Résumé des méthodes analytiques pour le CaO (valeurs aberrantes exclues) 20
6g. Résumé des méthodes analytiques pour le MgO (valeurs aberrantes exclues) 21
6h. Résumé des méthodes analytiques pour le phosphore (valeurs aberrantes exclues) 22
6i. Résumé des méthodes analytiques pour le Mn (valeurs aberrantes exclues) 23
6j. Résumé des méthodes analytiques pour le soufre (valeurs aberrantes exclues) 24
6k. Résumé des méthodes analytiques pour le sodium (valeurs aberrantes exclues) 24
6l. Résumé des méthodes analytiques pour le potassium (valeurs aberrantes exclues) 24
7. Statistiques sur le critère d'homogénéité 25
8a. Confirmation d'homogénéité en fer du MA-1 (fluorescence aux rayons X) A-33
8b. Confirmation d'homogénéité en silicium du MA-1 (fluorescence aux rayons X) A-34

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

8c. Confirmation d'homogénéité en titane du MW-1 (fluorescence aux rayons X) A-34
9a. Confirmation d'homogénéité en silicium du MW-1 (méthode chimique) A-35
9b. Confirmation d'homogénéité en sodium du MW-1 (méthode chimique) A-35

FIGURES

1a. Histogramme pour le fer total 26
1b. Histogramme pour le fer ferreux 26
1c. Histogramme pour le bioxyde de silicium 26
1d. Histogramme pour l'oxyde d'aluminium 26
1e. Histogramme pour le bioxyde de titane 27
1f. Histogramme pour l'oxyde de calcium 27
1g. Histogramme pour l'oxyde de magnésium 27
1h. Histogramme pour le phosphore 27
1i. Histogramme pour le manganèse 28
1j. Histogramme pour le soufre 28
1k. Histogramme pour le sodium 28
1l. Histogramme pour le potassium 28

INTRODUCTION

La préparation, la caractérisation et l'homologation du concentré de minerai de fer MW-1 s'insèrent dans les activités du Projet canadien des matériaux de référence (PCMR) destiné à fournir des minerais, des concentrés et des produits connexes de référence de composition connue qui sont caractéristiques des gisements canadiens et qui ne peuvent en général être obtenus d'autres sources. Ces matériaux de référence sont produits à l'intention des laboratoires d'analyse où on effectue des travaux reliés à l'exploitation minière, à la métallurgie et aux sciences de la terre. Les autres matériaux de référence certifiés par le PCMR sont décrits dans un catalogue disponible auprès du CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (1).

Le MW-1 a été préparé comme un matériau de référence sur demande du comité consultatif canadien auprés du comité technique 102 de l'ISO sur les minerais de fer, à l'intention des laboratoires d'analyse travaillant dans les domaines associés aux industries de l'exploitation du minerai de fer et de la fabrication de l'acier. Ce matériau diffère des autres minerais de fer de référence actuels car il est essentiellement constitué d'hématite spéculaire. On a réalisé un programme entre laboratoires afin d'obtenir de 15 laboratoires utilisant les méthodes analytiques de leur choix pour tous les éléments à l'exception du sodium et du potassium, pour lesquels ils devaient utiliser la méthode de l'ISO/TC 102/SC 2(2), des résultats pour le fer total, le fer ferreux, le silicium, l'aluminium le titane, le calcium, le magnésium, le manganèse, le phosphore, le soufre, le sodium et le potassium. Les résultats devraient donc être représentatifs des méthodes modernes d'analyse de ces éléments dans les deux industries connexes considérées.

NATURE ET PRÉPARATION

La matière première utilisée pour le MW-1 a été donnée en janvier 1980 par la compagnie minière Québec Cartier; elle est un concentré de minerai de fer caractéristique du mont Wright au Québec. Elle est essentiellement d'hematite spéculaire contenant du quartz, des silicates de fer et de l'ilmenite en faible quantité ou à l'état de traces.

Le MW-1 a été passé dans un tamis de 82 µm en août 1980. Le minerai en poudre pesant environ 256 kg a été mélangé pendant 9 heures dans un mélangeur conique de 570 L et embouteillé dans des unités de 200 g. On a trouvé que le MW-1 était suffisamment homogène en fer, en silicium et en titane, d'après les essais par fluorescence aux rayons X effectués au CANMET, et suffisamment homogène en silicium et en sodium, d'après les essais par méthode chimique effectués au Lakefield Research of Canada Limited, un contractant du CANMET, pour l'homologuer comme matière type. On présente en annexe A les résultats de l'essai d'homogénéité du MW-1.

Le tableau 1 donne les résultats de l'analyse granulométrique.

Tableau 1 - Analyse granulométrique
(tamisage par voie humide)

Tranche granulométrique (µm)	Poids en %[a]
-104 + 74	9,0
- 74 + 46	17,6
- 46	73,4

[a] Moyenne des valeurs mesurées en double

PROGRAMME D'HOMOLOGATION ENTRE LABORATOIRES

L'annexe B contient la liste en ordre alphabétique des laboratoires qui ont participé au programme d'homologation du MW-1. On a assigné à chaque laboratoire un code numérique qui est totalement indépendant de l'ordre aphabétique.

On a demandé à chaque laboratoire de fournir les résultats de trois expériences identiques effectuées sur chacune des deux bouteilles, indiquant pour le plus grand nombre possible de constituants la teneur en fer total, fer ferreux, silicium, aluminium, magnésium, calcium, phosphore, soufre, manganèse, titane, sodium et potassium, d'après la méthode de leur choix sauf pour le sodium et le potassium dont la teneur

Tableau 2 - Valeurs recommandées et statistiques connexes (valeurs aberrantes exclues)

Constituant	Nombre de laboratoires	Nombre de groupes de résultats	Nombre total de résultats	Moyenne globale	95% LC Supérieur	95% LC Inférieur	σ_A
				poids en %			
Fe (total)	13	16	104	66,08	66,14	66,02	0,06
Fe (ferreux)	9	10	74	1,36	1,40	1,31	0,03
SiO_2	14	16	108	4,60	4,66	4,53	0,03
Al_2O_3	14	15	90	0,30	0,31	0,29	0,007
CaO	12	13	84	0,054	0,057	0,051	0,003
MgO	13	15	92	0,032	0,034	0,029	0,001
P	11	12	76	0,011	0,012	0,010	0,0006
K	12	13	78	0,011	0,012	0,010	0,0005

Table 3 - Valeurs provisoires et statistiques connexes (valeurs aberrantes exclues)

Constituant	Nombre de laboratoires	Nombre de groupes de resultats	Nombre total de résultats	Moyenne globale	σ_A
				poids en %	
TiO_2	12	14	86	0,13	0,004
Mn	14	17	106	0,016	0,0005
S	12	13	85	0,011	0,0005
Na	12	13	83	0,011	0,0007

Tableau 4a - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer total

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (TITR)	66.08	66.07	66.06	66.08	66.10	66.0733	.0175
	66.05						
LAB- 3 (TITR)	65.73	66.00	66.15	65.95	66.18	65.9717	.1777
	65.82						
LAB- 3 (TITR)	65.84	65.98	65.96	65.90	66.04	65.9350	.0720
	65.89						
LAB- 4 (TITR)	66.07	66.04	66.01	66.08	66.06	66.0533	.0250
	66.06						
LAB- 5 (TITR)	66.16	66.20	66.21	66.12	66.14	66.1750	.0409
	66.22						
LAB- 8 (TITR)	66.15	66.15	66.23	66.15	66.15	66.1633	.0327
	66.15						
LAB- 9 (TITR)	66.17	66.26	66.22	66.17	66.10	66.2400	.1474
	66.52						
LAB- 9 (TITR)	65.90	65.82	65.80	65.84	66.01	65.9600	.0832
	65.79						
LAB-10 (TITR)	66.0629	66.0629	66.1499	66.0660		66.0854	.0430
LAB-10 (TITR)	66.0040	65.9942	66.0088	66.1082	66.0454	66.0621	.0475
	66.0772	66.0487	66.1221	66.0485	66.0527		
	66.0657	66.1252	66.0347	66.0388	66.0534		
	66.1667						
LAB-11 (TITR)	66.29	66.29	66.25	66.18	66.18	66.2333	.0509
	66.21						
LAB-12 (TITR)	66.175	66.080	66.186	66.176	66.030	66.1347	.0642
	66.161						
LAB-13 (TITR)†	65.55	65.63	65.58	65.56	65.80	65.6400	.1002
	65.72						
LAB-15 (TITR)	65.90	65.92	66.05	66.02	65.95	65.9717	.0585
	65.99						
LAB-16 (TITR)	66.00	66.02	66.02	66.00	66.02	66.0067	.0163
	65.98						
LAB-17 (TITR)	66.08	66.26	66.15	66.27	66.13	66.2150	.1174
	66.40						
LAB-18 (TITR)	66.12	66.15	66.13	66.16	66.18	66.1583	.0331
	66.21						

† Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 4b - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le fer ferreux

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (TITR)	1.38	1.38	1.31	1.34	1.40	1.3533	.0388
	1.31						
LAB- 3 (TITR)	1.379	1.381	1.380	1.316	1.354	1.3602	.0255
	1.351						
LAB- 3 (TITR)	1.319	1.343	1.369	1.349	1.363	1.3498	.0178
	1.356						
LAB- 4 (TITR)	1.29	1.30	1.29	1.29	1.29	1.3000	.0200
	1.34						
LAB- 5 (TITR)†	0.91	0.95	0.96	0.92	0.95	.9417	.0214
	0.96						
LAB- 8 (TITR)	1.38	1.36	1.38	1.38	1.40	1.3800	.0126
	1.38						
LAB- 9 (TITR)	1.26	1.24	1.27	1.29	1.24	1.2633	.0207
	1.28						
LAB-10 (TITR)	1.473	1.356	1.386	1.517	1.368	1.4226	.0483
	1.473	1.431	1.401	1.467	1.400		
	1.473	1.356	1.401	1.433	1.379		
	1.473	1.356	1.431	1.467	1.410		
LAB-11 (TITR)	1.31	1.35	1.35	1.31	1.31	1.3300	.0219
	1.35						
LAB-17 (TITR)	1.32	1.34	1.32	1.34	1.39	1.3600	.0510
	1.45						
LAB-18 (TITR)	1.30	1.27	1.29	1.29	1.30	1.2900	.0110
	1.29						

† Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 4c - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bioxyde de silicium

						MEAN	S.D.
LAKFLD (AA)	4.58	4.62	4.60	4.62	4.60	4.6033	.0151
	4.60						
LAB- 1 (GRAV)	4.56	4.55	4.57	4.60	4.59	4.5817	.0264
	4.62						
LAB- 3 (GRAV)	4.525	4.543	4.516	4.543	4.549	4.5393	.0161
	4.560						
LAB- 3 (GRAV)	4.536	4.529	4.520	4.517	4.526	4.5242	.0076
	4.517						
LAB- 4 (GRAV)	4.47	4.48	4.49	4.48	4.50	4.4833	.0103
	4.48						
LAB- 5 (GRAV)	4.54	4.54	4.58	4.58	4.58	4.5700	.0245
	4.60						
LAB- 8 (AA)	4.59	4.51	4.68	4.61	4.76	4.6283	.0847
	4.62						
LAB- 9 (GRAV)	4.41	4.39	4.45	4.43	4.45	4.4267	.0234
	4.43						
LAB-10 (COLOR)	4.792	4.759	4.693	4.828	4.777	4.7720	.0540
	4.747	4.737	4.868	4.729	4.846		
	4.777	4.711					
LAB-10 (AA)	4.768	4.734	4.671	4.768	4.734	4.7342	.0568
	4.671	4.827	4.734	4.671	4.827		
	4.734	4.671					
LAB-11 (GRAV)	4.57	4.61	4.53	4.53	4.60	4.5583	.0412
	4.51						
LAB-12 (GRAV)	4.6845	4.6795	4.6688	4.6950	4.6787	4.6813	.0085
	4.6814						
LAB-13 (AA)	4.61	4.63	4.61	4.62	4.61	4.6133	.0103
	4.60						
LAB-15	4.520	4.484	4.548	4.606		4.5395	.0515
LAB-16 (GRAV)†	5.03	5.03	5.04	5.04		5.0350	.0058
LAB-17 (GRAV)	4.09*	4.58	4.60	4.53	4.49	4.4900	.1523
	4.47	4.58	4.62	4.45	4.49		
LAB-18 (COLOR)	4.41	4.42	4.39	4.41	4.39	4.3883	.0402
	4.31						

† Groupe de valeurs aberrantes

* Résultat aberrant

Tableau 4d - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde d'aluminium

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.30	0.30	0.29	0.31	0.29	.2983	.0075
	0.30						
LAB- 3 (AA)	0.329	0.335	0.330	0.335	0.311	.3248	.0118
	0.309						
LAB- 3 (AA)	0.325	0.324	0.327	0.323	0.324	.3245	.0014
	0.324						
LAB- 4 (AA)	0.306	0.294	0.282	0.298	0.293	.2932	.0085
	0.286						
LAB- 5 (AA)	0.31	0.30	0.30	0.29	0.29	.2983	.0075
	0.30						
LAB- 8 (AA)	0.29	0.29	0.30	0.31	0.29	.2967	.0082
	0.30						
LAB- 9 (AA)	0.384*	0.308	0.266	0.308	0.272	.3027	.0437
	0.278						
LAB-10 (AA)	0.329	0.331	0.319	0.331	0.327	.3262	.0060
	0.322	0.334	0.327	0.315	0.329		
	0.331	0.319					
LAB-11 (AA)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.25	.2583	.0041
	0.26						
LAB-12 (AA)	0.3112	0.3166	0.3051	0.3082	0.3066	.3085	.0048
	0.3031						
LAB-13 (AA)	0.331	0.333	0.331	0.285	0.331	.3237	.0190
	0.331						
LAB-15	0.297	0.289	0.289	0.293		.2920	.0038
LAB-16 (COLOR)	0.30	0.30	0.30	0.30		.3000	0.0000
LAB-17 (AA)	0.299	0.303	0.302	0.300	0.299	.2987	.0050
	0.289						
LAB-18 (AA)	0.264	0.272	0.272	0.272	0.272	.2718	.0048
	0.279						

* Résultat aberrant

Tableau 4e - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le bioxyde de titane

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.134	0.130	0.134	0.132	0.130	.1313	.0024
	0.128						
LAB- 3 (COLOR)	0.124	0.124	0.122	0.121	0.121	.1225	.0014
	0.123						
LAB- 3 (COLOR)	0.113	0.113	0.115	0.113	0.116	.1143	.0015
	0.116						
LAB- 4 (COLOR)	0.124	0.118	0.116	0.118	0.123	.1200	.0032
	0.121						
LAB- 5 (AA)	0.13	0.16	0.16	0.16	0.16	.1500	.0155
	0.13						
LAB- 8 (AA)	0.14	0.13	0.16	0.14	0.14	.1417	.0098
	0.14						
LAB- 9 (COLOR)	0.149	0.155	0.162	0.169	0.150	.1570	.0076
	0.157						
LAB-10 (AA)	0.142	0.137	0.136	0.142	0.137	.1388	.0025
	0.142	0.142	0.137	0.139	0.138		
	0.137	0.136					
LAB-10 (AA)	0.137	0.140	0.141	0.141	0.139	.1395	.0013
	0.139	0.139	0.140				
LAB-11 (COLOR)	0.18†	0.18	0.18	0.18	0.18	.1800	0.0000
	0.18						
LAB-12 (COLOR)	0.1208	0.1201	0.1193	0.1221	0.1209	.1207	.0009
	0.1211						
LAB-15	0.1226	0.1203				.1215	.0016
LAB-16 (COLOR)	0.125	0.125	0.125	0.125		.1250	0.0000
LAB-17 (AA)	0.137	0.140	0.137	0.138	0.138	.1375	.0016
	0.135						
LAB-18 (AA)	0.100	0.106	0.100	0.100	0.113	.1053	.0064
	0.113						

† Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 4f - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde de calcium

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.059	0.057	0.057	0.057	0.064	.0592	.0029
	0.061						
LAB- 3 (AA)	0.057	0.055	0.066	0.057	0.054	.0573	.0044
	0.055						
LAB- 3 (AA)	0.061	0.061	0.063	0.060	0.061	.0602	.0027
	0.055						
LAB- 4 (AA)	0.0487	0.0477	0.0478	0.0473	0.0487	.0489	.0021
	0.0530						
LAB- 5 (AA)	0.056	0.053	0.053	0.054	0.066	.0575	.0056
	0.063						
LAB- 8 (AA)	0.06	0.04	0.04	0.06	0.06	.0533	.0103
	0.06						
LAB- 9 (AA)†	0.109*	0.091	0.088	0.092	0.087	.0925	.0083
	0.088						
LAB-10 (AA)	0.0547	0.0477	0.0526	0.0547	0.0490	.0523	.0033
	0.0541	0.0563	0.0477	0.0541	0.0547		
	0.0477	0.0541					
LAB-10 (AA)	0.0549	0.0495	0.0571	0.0565	0.0495	.0540	.0036
	0.0564	0.0560	0.0487	0.0580	0.0552		
	0.0494	0.0573					
LAB-11 (AA)†	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	.0850	.0055
	0.08						
LAB-12 (AA)	0.0530	0.0538	0.0525	0.0524	0.0530	.0529	.0005
	0.0528						
LAB-13 (AA)†	0.035	0.032	0.031	0.036	0.031	.0330	.0023
LAB-15	0.0641	0.0623	0.0632			.0632	.0009
LAB-16 (AA)	0.053	0.053	0.053	0.053		.0530	0.0000
LAB-17 (AA)	0.056	0.057	0.060	0.056	0.056	.0568	.0016
	0.056						
LAB-18 (AA)	0.042	0.041	0.041	0.041	0.042	.0415	.0005
	0.042						

† Groupe de valeurs aberrantes

* Résultat aberrant

Tableau 4g - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour l'oxyde de magnésium

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.035	0.033	0.035	0.035	0.036	.0348	.0010
LAB- 3 (AA)	0.035 0.033	0.031	0.030	0.031	0.030	.0310	.0011
LAB- 3 (AA)	0.031 0.035	0.035	0.035	0.036	0.034	.0348	.0008
LAB- 4 (AA)	0.034 0.0271	0.0267	0.0268	0.0268	0.0277	.0270	.0004
LAB- 5 (AA)	0.0270 0.032	0.030	0.030	0.030	0.030	.0308	.0013
LAB- 8 (AA)	0.033 0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	.0433	.0052
LAB- 9 (AA)	0.04 0.051*	0.036	0.035	0.035	0.035	.0378	.0065
LAB-10 (AA)	0.035 0.0298	0.0362	0.0298	0.0327	0.0284	.0312	.0024
LAB-10 (AA)	0.0312 0.0316	0.0305 0.0299	0.0312 0.0323	0.0319	0.0299	.0313	.0013
	0.0330 0.0298	0.0313 0.0325	0.0292	0.0329	0.0311		
LAB-11 (AA)†	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	.0583	.0075
LAB-12 (AA)	0.06 0.0266	0.0270	0.0267	0.0305	0.0295	.0281	.0016
LAB-13 (AA)	0.0284 0.0307	0.0308	0.0298	0.0300	0.0307	.0305	.0004
LAB-15	0.0307 0.0317	0.0325	0.0325			.0322 .0300	.0005 .0000
LAB-16 (AA)	0.030	0.030	0.030	0.030		.0290	.0015
LAB-17 (AA)	0.028	0.028	0.028	0.031	0.031		
LAB-18 (AA)	0.028 0.027 0.027	0.029	0.027	0.029	0.028	.0278	.0010

† Groupe de valeurs aberrantes

* Résultat aberrant

Tableau 4h - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le manganèse

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	.0142	.0008
	0.013						
LAB- 3 (AA)	0.016	0.017	0.015	0.015	0.015	.0155	.0008
	0.015						
LAB- 3 (AA)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	.0150	.0000
	0.015						
LAB- 4 (AA)	0.0157	0.0152	0.0149	0.0148	0.0148	.0151	.0003
	0.0152						
LAB- 5 (AA)	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	.0160	0.0000
	0.016						
LAB- 8 (AA)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	.0200	0.0000
	0.02						
LAB- 9 (AA)	0.017	0.016	0.018	0.017	0.018	.0173	.0008
	0.018						
LAB- 9 (COLOR)	0.016	0.017	0.016	0.016	0.015	.0160	.0006
	0.016						
LAB-10 (AA)	0.0174	0.0176	0.0174	0.0176	0.0174	.0175	.0001
	0.0176	0.0174	0.0176				
LAB-10 (AA)	0.0178	0.0177	0.0173	0.0176	0.0174	.0175	.0002
	0.0172	0.0178	0.0174	0.0174	0.0176		
	0.0175	0.0171					
LAB-11 (AA)	0.019	0.019	0.020	0.018	0.019	.0188	.0008
	0.018						
LAB-12 (AA)	0.0168	0.0171	0.0172	0.0183	0.0175	.0174	.0005
	0.0174						
LAB-13 (AA)	0.0125	0.0123	0.0120	0.0120	0.0122	.0122	.0002
	0.0122						
LAB-15	0.0165	0.0160	0.0168	0.0155		.0162	.0006
LAB-16 (COLOR)	0.018	0.018	0.018	0.018		.0180	0.0000
LAB-17 (AA)	0.019	0.019	0.019	0.018	0.019	.0188	.0004
	0.019						
LAB-18 (AA)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	.0122	.0004
	0.012						

Tableau 41 - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le phosphore

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (COLOR)	0.012	0.011	0.012	0.011	0.012	.0117	.0005
	0.012						
LAB- 3 (COLOR)	0.0113	0.0109	0.0109	0.0113	0.0109	.0110	.0002
	0.0109						
LAB- 3 (COLOR)	0.0117	0.0117	0.0117	0.0117	0.0117	.0117	.0000
	0.0117						
LAB- 4 (TITR)	0.0119	0.0129	0.0124	0.0114	0.0129	.0122	.0007
	0.0114						
LAB- 5 (COLOR)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	.0090	0.0000
	0.008						
LAB- 9 (COLOR)	0.0120	0.0115	0.0120	0.0116	0.0120	.0119	.0002
	0.0120						
LAB-10 (AA)	0.0102	0.0111	0.0097	0.0099	0.0114	.0104	.0010
	0.0086	0.0104	0.0113	0.0090	0.0104		
	0.0117	0.0112					
LAB-11 (TITR)	0.010	0.010	0.011	0.009	0.010	.0098	.0008
	0.009						
LAB-15	0.016	0.014	0.013	0.013		.0140	.0014
LAB-16 (COLOR)	0.013	0.013	0.013	0.013		.0130	.0000
LAB-17 (GRAV)	0.0098	0.0097	0.0103	0.0103	0.0100	.0100	.0005
	0.0098	0.0091	0.0107				
LAB-18 (COLOR)	0.0131	0.0129	0.0134	0.0129	0.0129	.0131	.0002
	0.0133						

Tableau 4j - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le soufre

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (COMB)	0.010	0.010	C.010	0.010	0.010	.0100	0.0000
	0.010						
LAB- 3 (COMB)	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	.0094	.0005
	0.010	C.009	0.009				
LAB- 3 (COMB)	0.009	0.009	0.010	C.010	0.009	.0096	.0005
	0.010	0.010					
LAB- 4 (COMB)	0.0155	0.0150	C.0145	0.0140	0.0143	.0145	.0007
	0.0135						
LAB- 5 (COMB)†	0.020	0.021	0.021	0.021	0.021	.0208	.0004
	0.021						
LAB- 9 (COMB)	0.016	0.015	C.015	0.014	0.014	.0148	.0008
	0.015						
LAB-10 (COMB)	0.0110	0.0112	0.0111	0.0105	C.0123	.0113	.0007
	0.0120	0.0124	0.0112	0.0110	0.0115		
	0.0121	0.0111	0.0098	0.0114	0.0111		
	0.0109						
LAB-11 (COMB)	0.008	0.008	0.009	C.008	0.009	.00?3	.0005
	0.008						
LAB-12 (COMB)	0.0100	0.0097	0.0102	0.0100	0.0100	.0100	.0002
	0.0103						
LAB-13 (COMB)	0.0088	0.0079	0.0088	C.0098	0.0089	.0089	.0006
	0.0090						
LAB-15	0.0179	0.0170	0.017C	0.0170		.0172	.0005
LAB-16 (COMB)	0.012	0.011				.0115	.C007
LAB-17 (COMB)	0.0098	0.0099	0.0103	0.0105	0.0103	.0102	.0003
	0.0105						
LAB-18 (COMB)	0.0120	0.0125	0.0120	0.0120	0.0120	.0122	.0003
	0.0125						

† Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 4k - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le sodium

						MEAN	S.D.
LAKFLD (AA)	0.0118	0.0115	0.0112	0.0119	0.0112	.0114	.0004
	0.0110						
LAB- 1 (AA)	0.011	0.011	0.012	0.012	0.011	.0113	.0005
	0.011						
LAB- 3 (AA)	0.0166	0.0128	0.0140	0.0121	0.0122	.0133	.0018
	0.0118						
LAB- 3 (AA)	0.0120	0.0126	0.0127	0.0114	0.0123	.0120	.0006
	0.0112						
LAB- 4 (AA)	0.0115	0.0106	0.0108	0.0107	0.0106	.0109	.0003
	0.0109						
LAB- 5 (AA)	0.007	0.008	0.006	0.005	0.005	.0060	.0013
	0.005						
LAB- 9 (AA)	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	.0092	.0004
	0.009						
LAB-10 (AA)	0.0118	0.0119	0.0113	0.0115	0.0119	.0117	.0002
	0.0113	0.0117	0.0119	0.0115	0.0118		
	0.0119	0.0115					
LAB-11 (AA)	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	.0067	.0005
	0.006						
LAB-12 (AA)	0.0114	0.0116	0.0117	0.0121	0.0115	.0116	.0003
	0.0113						
LAB-13 (AA)	0.0134	0.0129	0.0128	0.0133	0.0137	.0133	.0004
	0.0136						
LAB-15 (AA)	0.0075	0.0091	0.0105	0.0099	0.0100	.0094	.0012
LAB-16 (AE)†	0.004	0.004				.0040	0.0000
LAB-17 (AE)†	0.023	0.021	0.019	0.019	0.018	.0197	.0020
	0.018						
LAB-18 (AA)	0.013	0.014	0.014	0.015	0.014	.0140	.0006
	0.014						

† Groupe de valeurs aberrantes

Tableau 41 - Résultats analytiques, moyennes et écarts-types de laboratoire pour le potassium

						MEAN	S.D.
LAB- 1 (AA)	0.009	0.010	0.010	0.009	0.009	.0095	.0005
	0.010						
LAB- 3 (AA)	0.0141*	0.0122	0.0118	0.0114	0.0120	.0122	.0010
	0.0118						
LAB- 3 (AA)	0.0110	0.0115	0.0113	0.0110	0.0113	.0113	.0003
	0.0117						
LAB- 4 (AA)	0.0101	0.0092	0.0086	0.0097	0.0090	.0093	.0005
	0.0091						
LAB- 5 (AA)	0.015	0.014	0.013	0.014	0.013	.0137	.0008
	0.013						
LAB- 9 (AA)	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	.0100	0.0000
	0.010						
LAB-10 (AA)	0.0111	0.0111	0.0110	0.0109	0.0114	.0111	.0002
	0.0110	0.0114	0.0111	0.0110	0.0116		
	0.0111	0.0110					
LAB-11 (AA)†	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	.0073	.0005
	0.007						
LAB-12 (AA)	0.0103	0.0103	0.0105	0.0104	0.0106	.0104	.0001
	0.0104						
LAB-13 (AA)	0.0101	0.0101	0.0100	0.0100	0.00966	.0100	.0002
	0.0101						
LAB-15 (AA)	0.0122	0.0116	0.0112	0.0116	0.0109	.0115	.0005
LAB-16 (AE)	0.012	0.012				.0120	0.0000
LAB-17 (AE)	0.013	0.012	0.010	0.010	0.010	.0108	.0013
	0.010						
LAB-18 (AA)	0.013	0.012	0.012	0.013	0.012	.0125	.0005
	0.013						

† Groupe de valeurs aberrantes

* Résultat aberrant

devait être déterminée suivant la méthode de l'ISO/TC 102/SC 2. On a également demandé aux laboratoires participants de faire sécher le MW-1 à 105°C pendant 2 heures (3). Certains laboratoires, cependant, n'ont pas fourni les six résultats demandés ou ont fourni des résultats obtenus au moyen de plusieurs méthodes. Dans ce dernier cas, on a considéré chaque groupe comme indépendant du point du vue statistique. Le tableau 2 contient les valeurs recommandées pour le fer total, le fer ferreux, le bioxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, le phosphore et le potassium. Le tableau 3 contient les valeurs provisoires pour le bioxyde de titane, le maganèse, le sodium et le soufre. Les tableaux 4, 5 et 6 contiennent des renseignements concernant les statistiques et les méthodes.

TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

DÉTECTION DES VALEURS ABERRANTES

Tout groupe de résultats qui était nettement douteux pour des raisons méthodologiques a été rejeté. On a examiné les groupes présentant des variances anormalement élevées et on a rejeté les resultats aberrants particuliers. De plus, afin de ne pas fausser les statistiques, on n'a pas tenu compte dans les calculs subséquents des groupes de résultats dont les moyennes s'écartaient de plus du double de l'écart-type global par rapport à la moyenne calculée initialement. Tous les résultats qui ont été rejetés sont identifiés dans le tableau 4.

CONFIRMATION D'HOMOGÉNÉITE BASÉE SUR LES RÉSULTATS DES LABORATOIRES

À l'aide du test t au niveau de signification de 5%, on a fait une comparaison des résultats fournis pour les deux bouteilles de chaque groupe (4). On donne au tableau 5 le nombre de groupes pour lesquels l'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre les bouteilles a été rejetée. Le pourcentage de groupes rejetés est sensiblement inférieur à celui obtenu dans les programmes entre laboratoires précédents du PCMRU. Le coordonateur du PCMR traite dans un autre document de la signification de ces cas d'inhomogénéité entre bouteilles détectée à l'aide du test t, par rapport à l'inhomogénéité physique réelle (5).

Tableau 5 - Résultats des tests t entre bouteilles au niveau de signification 5% (valeurs aberrantes exclues)

Constituant	Nombre total de groupes	Nombre de groupes qui ne satisfont pas au test t
Fe (total)	16	2
Fe (ferreux)	10	1
SiO_2	16	1
Al_2O_3	14	0
CaO	11	0
MgO	13	1
TiO_2	12	0
Mn	14	0
P	10	0
S	11	1
Na	12	0
K	11	0

ESTIMATION DES VALEURS RECONNUES ET LIMITES DE CONFIANCE DE 95%

On s'est basé sur une analyse de variance pour estimer la valeur reconnue et sa variance. Dans cette approche, on considère que les résultats du programme d'homologation décrits ne constituent qu'un échantillonnage d'un groupe universel de résultats. On a supposé que les données analytiques étaient appropriées au modèle (4).

$$x_{ij} = \mu + y_i = e_{ij}$$

où x_{ij} = j^e résultat du groupe i,

μ = valeur reconnue réelle,

y_i = écart entre la moyenne des résultats du groupe i ($\bar{x}_i$.) et μ, et

e_{ij} = écart entre x_{ij} et $\bar{x}_i$.

On considère que y_i et e_{ij} ont tous deux des distributions normales avec des moyennes de zéro et des variances de ω^2 and σ^2, respectivement. On évalue la signification de ω^2 en comparant

le rapport des carrés moyens entre groupes aux carrés moyens à l'intérieur des groupes avec la valeur de F au niveau de confiance de 95% et avec les degrés de liberté appropriés.

La valeur reconnue du modèle considéré est évaluée d'apres la moyenne globale $\bar{x}..$:

$$\bar{x}.. = \sum_{i}^{k} \sum_{j}^{n_i} x_{ij} \Big/ \sum_{i}^{k} n_i$$

où n_i = nombre de résultats du groupe i, et
k = nombre de groupes.

La valeur de σ_2 est évaluée d'après s_1^2 qui est donné par:

$$s_1^2 = \sum_{i}^{k} \sum_{j}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i.)^2 \Big/ \sum_{i}^{k} n_i - k$$

La valeur de ω^2 est évaluée d'après:

$$\omega^2 = (s_2^2 - s_1^2) \Big/ \frac{1}{k-1} \left(\sum_{i}^{k} n_i - \sum_{i}^{k} n_i^2 / \sum_{i}^{k} n_i \right)$$

où

$$s_2^2 = \sum_{i}^{k} n_i (\bar{x}_i. - \bar{x}..)^2 \Big/ k-1$$

La variance de la moyenne globale est donnée par:

$$V[\bar{x}..] = \left(\sum_{i}^{k} n_i^2 / (\sum_{i}^{k} n_i)^2 \right) \omega^2 + \left(1 / \sum_{i}^{k} n_i \right) \sigma^2$$

et les limites de confiance de 95% pour $\bar{x}..$ sont

$$\bar{x}.. \pm t_{0,975,\ (k-1)} \sqrt{V[\bar{x}..]}$$

où t provient de la fonction de distribution de probabilité de Student (4). Il faut souligner que des limites de confiance de 95% signifient que pour 100 exécutions du programme d'homologation, la moyenne globale serait dans 95 cas à l'intérieur des limites prévues.

L'écart-type moyen à l'intérieur des groupes, σ_A, est une mesure de la précision moyenne à l'intérieur des bouteilles telle que déterminée par les méthodes analytiques utilisées. Il en découle donc qu'un laboratoire utilisant une méthode de reproductibilité moyenne ou supérieure devrait obtenir des résultats particuliers pour un élément homologué donné dont la précision est au moins comparable à la valeur indiquée pour σ_A.

Tableau 6a - Résumé des méthodes analytiques pour le fer total
(valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	Fe (poids en %)
Titrimétrie	Méthode ISO/TC 102 N585E; HCl; résidu traité avec du H_2SO_4 + HF jusqu'à siccité et fondu avec du Na_2CO_3; réduction avec du $SnCl_2$ puis avec du $HgCl_2$; titrage par $K_2Cr_2O_7$	3a, 17	12	66,09
	HCl + $HClO_4$ + HF + $SnCl_2$; ou une combinaison de ceux-ci; réduction avec du $SnCl_2$ puis avec du $HgCl_2$; titrage par $K_2Cr_2O_7$	CANMET (a), 1, 4, 8	40	66,15
	Fusion avec du Na_2O_2 ou du Na_2CO_3 ou les deux; repris dans du HCl dilué; réduction avec du $SnCl_2$ puis avec du $HgCl_2$; titrage par $K_2Cr_2O_7$	CANMET (b), 3b, 12	18	65,98
	Fusion avec du Na_2O_2 + Na_2CO_3; réduction avec le réducteur de Jones; titrage par $K_2Cr_2O_7$	5	6	66,18
	Fusion avec Na_2O_2; repris dans du HCl dilué; réduction de l'argent; titrage par $K_2Cr_2O_7$	10b, 16	22	66,05
	Décomposition suivant la méthode ISO/TC 102 N585E; réduction avec du $SnCl_2$ puis avec un léger excès de $TiCl_3$ qui est oxydé avec du $HClO_4$; titrage par $K_2Cr_2O_7$	15	6	65,97

Tableau 6b - Résumé des méthodes analytiques pour le fer ferreux
(valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	Fe(II) (poids en %)
Titrimétrie	Dissolution avec du HCl, du HF, du H_2CO_3 ou une combinaison de ceux-ci dans une atmosphère de CO_2; titrage par $K_2Cr_2O_7$	CANMET 1, 4, 8, 10, 11, 17, 18	62	1,36
	Dissolution avec du HCl dans une atmosphère de CO_2; titrage par un cérate	3a, 3b	12	1,36

Tableau 6c - Résumé des méthodes analytiques pour le SiO_2
(valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	SiO_2 (poids en %)
Gravimétrie	HCl ou $HClO_4$ ou les deux; fusion des insolubles avec du Na_2CO_2 ou du Na_2CO_3; déshydratation; pesage avant et après volatilisation du SiF_4	3a, 3b, 5	18	4,54
	HCl ou $HClO_4$ ou les deux; déshydratation; pesage avant et aprés la volatilization du SiF_4	CANMET 4, 11, 12, 17	33	4,54
	JIS M-8214	1	6	4,58
Absorption atomique	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2O_2; repris dans du HCl dilué	13, LKFLD	12	4,61
	Fusion avec du $LiBO_2$; repris dans du HNO_3 dilué	8	6	4,63
	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl dilué	10b	12	4,73
Colorimétrie	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$; repris dans du HNO_3; dosage du bleu de molybdène	10a	12	4,77
	Fusion avec du $NaKCO_3$ - $Na_2B_4O_7$; repris dans du H_2SO_4; molybdène	18	5	4,40
?	Aucune donnée	15	4	4,54

Tableau 6d - Résumé des méthodes analytiques pour Al_2O_3 (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	Al_2O_3 (poids en %)
Absorption atomique	HCl, HF ou $HClO_4$ ou une combinaison de ceux-ci; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3 ou $Na_2B_4O_7$	4, 11	12	0,276
	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; volatilisation du Si sous forme de SiF_4	3a, 3b	12	0,325
	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2O_2 ou du Na_2CO_3	12, 13	11	0,319
	HCl + $HClO_4$; traitement des insolubles avec du HF + $HClO_4$; extraction du fer par électrolyse sur cathode de mercure	CANMET	5	0,286
	HCl + HNO_3; volatilisation du Si sous forme de SiF_4	17	6	0,299
	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$ ou du $NaKCO_3$ + $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl dilué	10, 18	18	0,308
	Fusion avec du Na_2O_2; repris dans du HCl dilué	5	6	0,298
	Fusion avec du $LiBO_2$; repris dans du HNO_3 dilué	8	6	0,297
	JIS M-8222	1	6	0,298
Colorimétrie	Méthode au chromazurol 'S' de la STELCO	16	4	0,300
?	Aucune donnée	15	4	0,292

Tableau 6e - Résumé des méthodes analytiques pour le TiO_2 (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	TiO_2 (poids en %)
bsorption tomique	HCl, HNO_3, HF ou H_2SO_4; ou une combinaison de ceux-ci; fusion des insolubles	10a, 10b	20	0,139
	HCl + HNO_3; volatilisation du Si sous forme de SiF_4	17	6	0,138
	Fusion avec du $LiBO_2$, du Na_2O_2 ou du $NaKCO_3$ + $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	5, 8, 18	18	0,132
	JIS M-8219	1	6	0,131
olorimétrie	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3; volatilisation du SiF_4 par du $HClO_4$ + HF; développement de la couleur avec de l'acide chromotropique	3a, 3b, 4	18	0,119
	Fusion avec du $K_2S_2O_7$; repris dans du H_2SO_4; développement de la couleur avec H_2O_2	CANMET	6	0,157
	Fusion avec du $Na_2B_2O_7$ + Na_2CO_3; repris dans du HCl; réduction du Fe(III) avec l'acide ascorbique; développement de la couleur avec du di-anti-pyrilméthane	12	6	0,121
	Méthode "STELCO"; développement de la coleur avec l'acide chromotropique	16	4	0,125
?	Aucune donnée	15	2	0,122

Tableau 6f - Résumé des méthodes analytiques pour le CaO (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	CaO (poids en %)
Absorption atomique	HCl, HF ou $HClO_4$ ou une combinaison de ceux-ci; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3 ou du $Na_2B_4O_7$ ou du Na_2O_2	4, 10b, 12	24	0,053
	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; Volatilisation du SiF_4 avec du $HClO_4$ + HF	3a, 3b	11	0,058
	HF + HCl	5	6	0,058
	HCl + HNO_3; volatilisation du SiF_4	17	6	0,057
	JIS M-8221	1	6	0,059
	HCl + HNO_3; traitement des insolubles avec du HF + H_2SO_4; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3	16	4	0,053
	Fusion avec du $LiBO_2$; repris dans du HNO_3; addition de La_2O_3	8	6	0,053
	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl; addition de La_2O_3	10a	12	0,052
	Fusion avec du $NaKCO_3$ + $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	18	6	0,042
	HCl + HNO_3; traitement des insolubles avec du HF + H_2SO_4; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3	16	4	0,053
?	Aucune donnée	15	3	0,063

Tableau 6g - Résumé des méthodes analytiques pour le MgO (valeurs aberrantes exclues)

thode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	MgO (poids en %)
sorption omique	HCl, HF ou $HClO_4$ ou une combinaison de ceux-ci; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3 ou du $Na_2B_4O_7$ ou du Na_2O_2	4, 10b, 12	30	0,030
	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; volatilisation du SiF_4 avec du $HClO_4$ + HF	3a, 3b	12	0,033
	HF + HCl	5	6	0,031
	HCl + $HClO_4$; traitement des insolubles avec du HF + $HClO_4$; extraction du fer par électrolyse sur cathode de mercure	CANMET	5	0,035
	HCl + HNO_3; volatilisation du SiF_4; addition de La_2O_3	17	6	0,029
	JIS M-8222	1	6	0,035
	HCl + HNO_3; traitement des insolubles avec du HF + H_2SO_4; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3	16	4	0,030
	Fusion avec du $LiBO_2$; repris dans du HNO_3	8	6	0,043
	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	10a	8	0,031
	Fusion avec du $NaKCO_3$ + $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	18	6	0,028
?	Aucune donnée	15	3	0,032

Tableau 6h - Résumé des méthodes analytiques pour le phosphore (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	P (poids en %)
Titrimétrie	HCl + HF; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; précipitation du phosphomolybdate d'ammonium et re-dissolution dans du NaOH; titrage de l'excès de NaOH par HNO_3	4	6	0,0122
	HCl + $SnCl_2$; volatilisation du SiF_4 dans du HF; précipitation du phosphomolybdate d'ammonium; réduction avec du zinc et du titrage par le permanganate	11	6	0,0098
Absorption atomique	HCl + $SnCl_2$; traitement des insolubles avec du HF + H_2SO_4; précipitation du phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium; re-dissolution dans du NH_4OH; dosage du molybdène et calcul de la teneur en phosphore basé sur une relation théorique	10	12	0,0104
Colorimétrie	HCl; fusion des résidus avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; volatilisation du SiF_4 avec du H_2SO_4 + HF; développement du bleu de molybdène	3a, 3b	12	0,0114
	HCl + $HClO_4$; traitement des insolubles avec du HCl + HF + $HClO_4$; addition de $Na_2S_2O_7$ et de $Bi_2(SO_4)_3$; développement du bleu de molybdène	CANMET	6	0,0119
	JIS M-8216; développement du bleu de molybdène	1	6	0,0117
	Développement du bleu de molybdène	16	4	0,0130
	$HClO_4$; extraction du phosphovanadomolybdate dans de l'alcool iso-amylique	5	6	0,0080
	HF + $HClO_4$; extraction du phosphomolybdate d'ammonium dans de l'alcool iso-butylique	18	6	0,0131
Gravimétrie	HCl + HNO_3 + $HClO_4$; précipitation du phosphomolybdate de quinoléine	17	8	0,0100
?	Aucune donnée	15	4	0,0140

Tableau 6i - Résumé des méthodes analytiques pour le Mn (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	Mn (poids en %)
Absorption atomique	HCl, HF ou $HClO_4$ ou une combinaison de ceux-ci; fusion des insolubles avec Na_2CO_3 + B_2O_3 ou du $Na_2B_4O_7$ ou du Na_2O_2	4, 10b, 11, 12, 13	36	0,016
	HCl; fusion des insolubles avec du Na_2CO_3 + B_2O_3; volatilisation du SiF_4 avec du $HClO_4$ + HF	3a, 3b	12	0,015
	HF + HCl	5	6	0,016
	HCl + $HClO_4$; traitement des insolubles avec du HF + $HClO_4$	CANMET (a)	6	0,017
	HCl + HNO_3; volatilisation du SiF_4	17	6	0,019
	JIS M-8215	1	6	0,014
	Fusion avec du $LiBO_2$; repris dans du HNO_3	8	6	0,020
	Fusion avec du $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	10a	8	0,0175
	Fusion avec du $NaKCO_3$ + $Na_2B_4O_7$; repris dans du HCl	18	6	0,12
Colorimétrie	HCl + $HClO_4$; traitement des insolubles avec du HF + $HClO_4$; extraction du fer par électrolyse sur cathode de mercure; oxydation du manganèse jusqu'au permanganate	CANMET (b)	6	0,016
	Oxydation jusqu'au permanganate	16	4	0,018
?	Aucune donnée	15	4	0,0162

Tableau 6j - Résumé des méthodes analytiques pour le soufre (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	S (poids en %)
Titrimétrie	Combustion; absorption du SO_2 dans une solution de $AgNO_3$; titrage par du NaOH	CANMET	6	0,0148
Iodométrie	Combustion; titrage par du KI + KIO_3	3a, 3b, 4, 10, 11, 12, 17, 18	61	0,0107
	Combustion; JIS M-8217	1	6	0,0100
Spectrométrie infrarouge	Combustion; mesure de la teneur en SO_2 par spectrométrie infrarouge	13	6	0,0089
Conductimétrie	Combustion; mesure de la teneur en SO_2 par procédé de conductimétrie; aucun détail fourni	16	2	0,0115
?	Aucune donnée	15	4	0,0172

Tableau 6k - Résumé des méthodes analytiques pour le sodium (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratory	Nombre de résultats	Na (poids en %)
Absorption atomique	ISO TC 102/256E: HCl + HF; repris dans du HCl	CANMET 1, 3a, 3b 12, 13, 15, LKFLD	47	0,0115
	HCl + HF; repris dans du HCl	4, 5, 18	18	0,0103
	HCl + HF + $SnCl_2$; repris dans du HCl	10	12	0,0117
	Décomposition par un triacide; volatilisation du SiF_4	11	6	0,0067

Tableau 6l - Résumé des méthodes analytiques pour le potassium (valeurs aberrantes exclues)

Méthode de dosage	Décomposition, séparation, etc.	Laboratoire	Nombre de résultats	K (poids en %)
Absorption atomique	ISO TC 102N/256E: HCl + HF; repris dans du HCl	CANMET 1, 3a, 3b 12, 13, 15	40	0,0106
	HCl + HF; repris dans du HCl	4, 5, 18	18	0,0118
	HCl + HF + $SnCl_2$; repris dans du HCl	10	12	0,0111
Flame émission	ISO TC 102N/256E: HCl + HF; repris dans du HCl	17	6	0,0108
?	Aucune donnée	16	2	0,0120

CRITÈRE D'HOMOLOGATION

Le rapport de l'écart type entre laboratoires a l'écart type à l'interieur des laboratoires, σ_B/σ_A, dans lequel

$$\sigma_B = \sqrt{\sum_i^k (\bar{x}_i. - \bar{x}..)^2/k-1}$$

est une mesure de la qualité des données d'homologation pour les matières types du PCMR (6). La limite maximale admissible pour σ_B/σ_A est 3 pour tous les éléments à l'exception de l'uranium pour lequel une limite maximale de 2 est plus réaliste.

Le critère pour l'homologation d'un élément dans une matière type est le paramètre RP, le pourcentage des groupes de résultats qui doivent être rejetés pour qu'on obtienne une valeur de σ_B/σ_A égale ou inférieure à la limite admissible. RP ne doit pas dépassser 15%.

Il est d'usage dans le PCMR d'ignorer lors du calcul de σ_A les résultats des laboratoires qui présentent une variance à l'intérieur des laboratoires anormalement élevée, afin de ne pas favoriser indûment l'homologation. D'autre part, on a ignoré dans le calcul de σ_A les résultats des laboratoires présentant une variance nulle. Le tableau 7 donne les valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour les constituants du MW-1. De toute évidence, le bioxyde de titane, le manganèse, le soufre et le sodium ne répondent pas au critère d'homologation.

Tableau 7 - Statistiques sur le critère d'homologation

Constituant	σ_B/σ_A	RP (%)
Fe (total)	2,31	0,0
Fe (ferrous)	1,85	9,1
SiO_2	2,84	11,8
Al_2O_3	2,50	6,7
TiO_2	2,94	20,0
CaO	2,68	12,5
MgO	2,47	12,5
P	2,74	0,0
Mn	2,68	17,6
Na	2,47	26,7
K	2,59	7,1
S	2,52	28,6

DISCUSSION

Le tableau 6 est un résumé d'une classification méthodologique des résultats analytiques acceptés, présentant une distinction nette entre les types de méthodes de décomposition, de séparation et de dosage. On peut en déduire que la plupart des laboratoires ont fait le dosage, à partir du même sous-échantillon, de deux des éléments suivants ou plus: silicium, aluminium, calcium, magnésium, titane et manganèse. Tous les laboratoires ont fait le dosage du sodium et du potassium à partir du même sous-échantillon.

La figure 1 montre les courbes de la fréquence relative en fonction de l'intervalle de teneur pour tous les résultats des constituants du MW-1. Les distributions obtenues sont en général acceptables mais il semble y avoir un manque d'unanimité entre les laboratoires au sujet des courbes pour le manganèse et le soufre.

L'impossibilité de faire l'homologation du MW-1 pour le sodium est surprenante, compte tenu de la possibilité d'appliquer la méthode 256 de l'ISO, dont les preuves sont faites et qui a néanmoins permis de faire l'homologation pour le potassium. Il est intéressant de remarquer que 8 des 15 laboratoires associés avec l'industrie du minerai de fer et de l'acier n'ont pas spécialement utilisé cette méthode. La moyenne obtenue par les sept laboratoires qui ont employé la méthode 256 de l'ISO était de 0,0117%, valeur qui ne diffère que légèrement de la valeur provisoire de 0,0109%. On était en présence d'une situation similaire dans le cas du sodium et du potassium contenus dans le minerai de fer de référence SCH-1 (7,8).

DONNÉES POUR LE CUIVRE, LE NICKEL ET LE ZINC

Le laboratoire 10 a présenté de son plein gré 28 résultats pour le cuivre et le nickel et 24 résultats pour le zinc, obtenus à l'aide de trois méthodes pour chaque constituant. Voici les moyennes, exprimées en µg/g: Cu - 11, Ni - 900, Zn - 16.

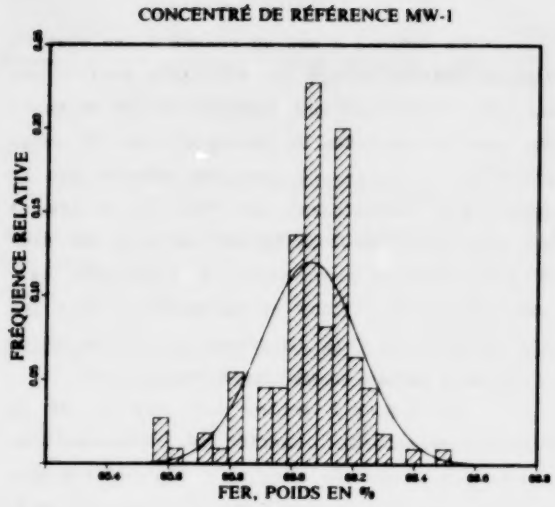

Fig. 1a - Histogramme pour le fer total

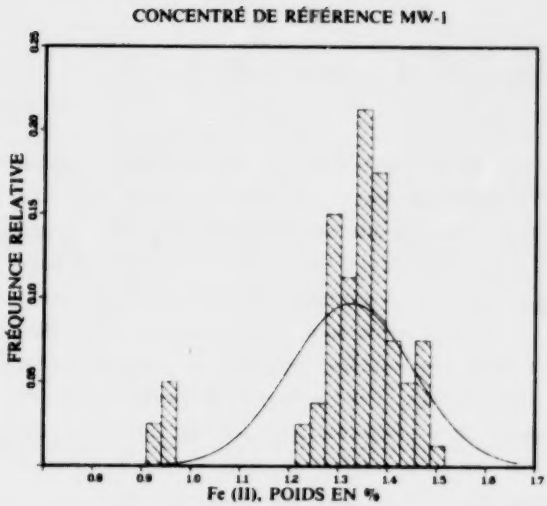

Fig. 1b - Histogramme pour le fer ferreux

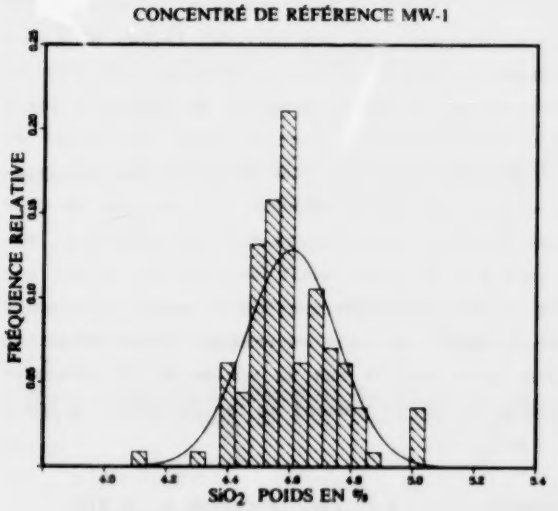

Fig. 1c - Histogramme pour le bioxyde de silicium

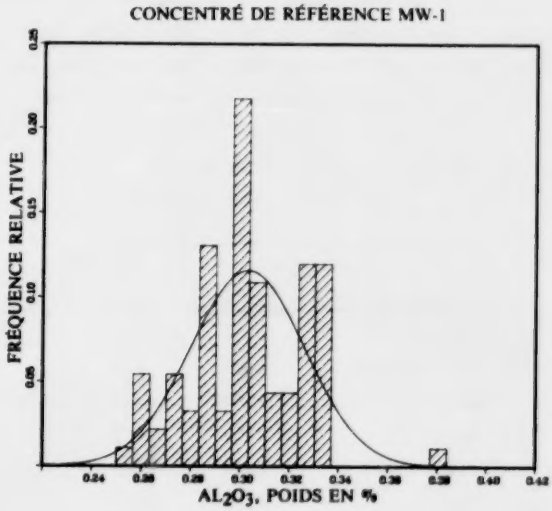

Fig. 1d - Histogramme pour l'oxyde d'aluminium

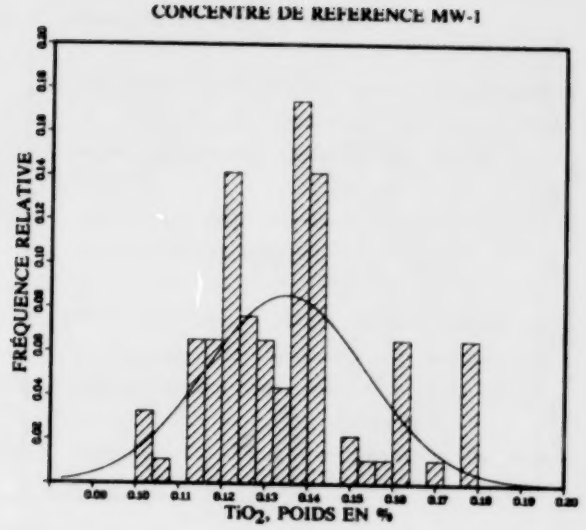

Fig. 1e - Histogramme pour le bioxyde de titane

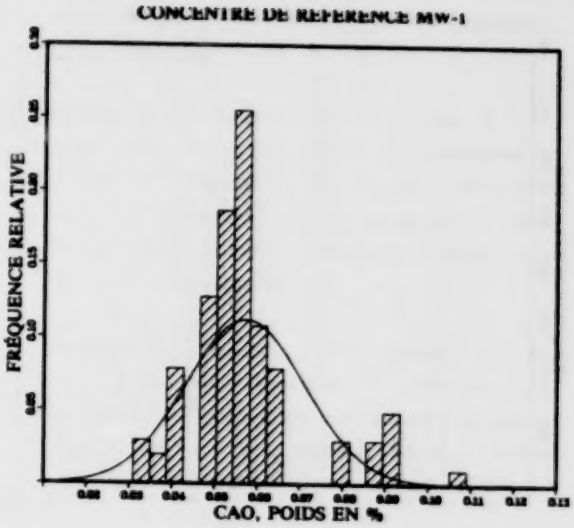

Fig. 1f - Histogramme pour l'oxyde de calcium

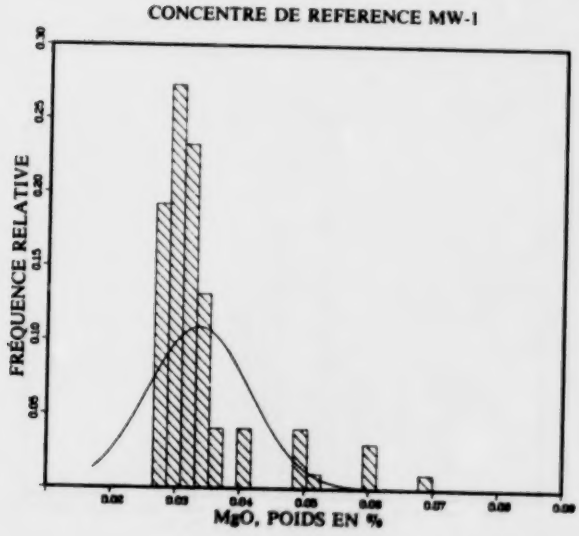

Fig. 1g - Histogramme pour l'oxyde de magnésium

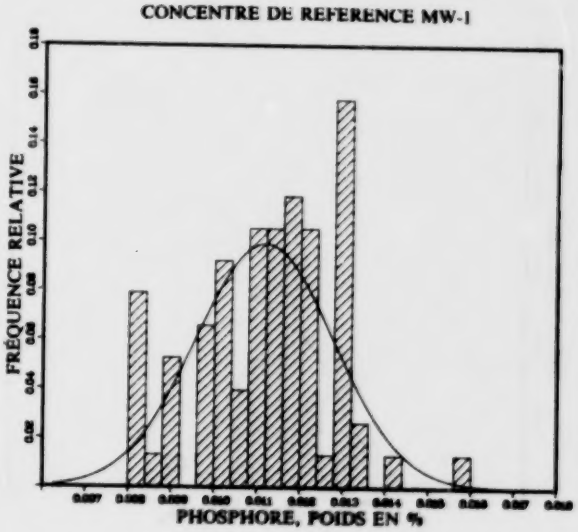

Fig. 1h - Histogramme pour le phosphore

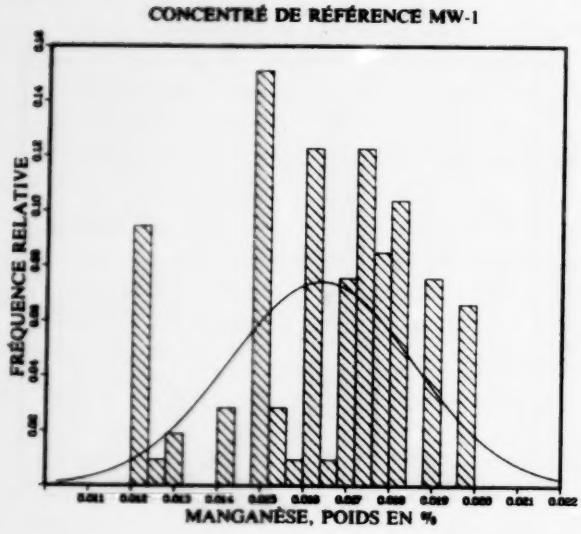

Fig. 1i - Histogramme pour le manganèse

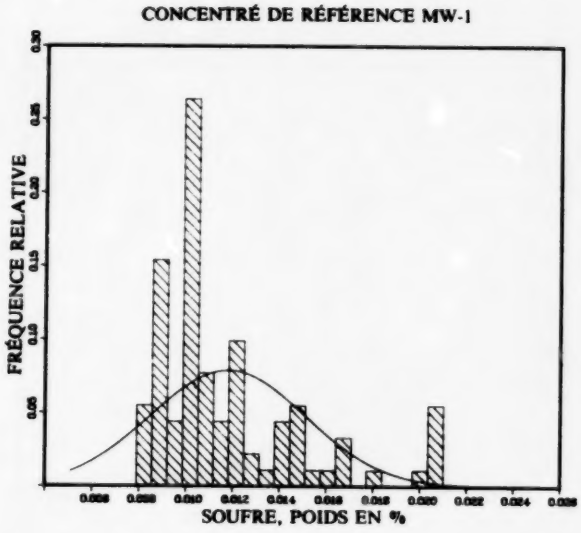

Fig. 1j - Histogramme pour le soufre

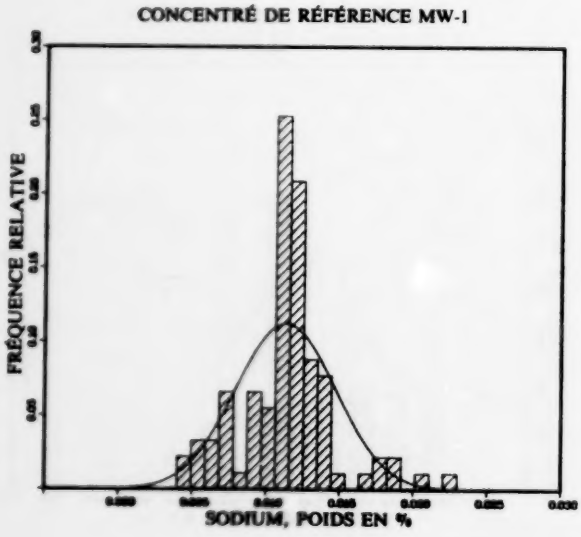

Fig. 1k - Histogramme pour le sodium

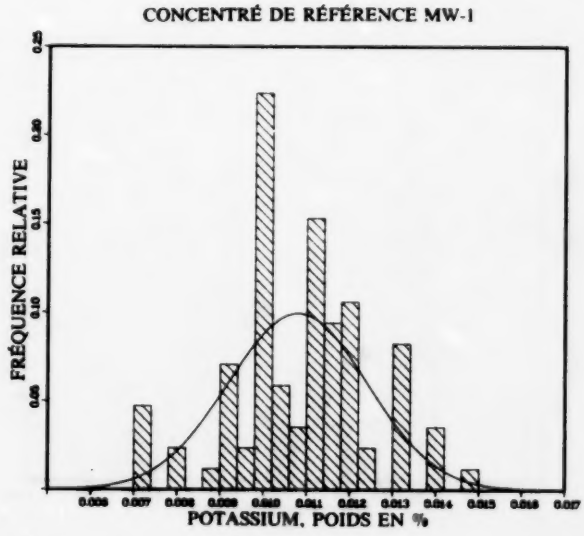

Fig. 1l - Histogramme pour le potassium

BIBLIOGRAPHIE

1. Steger, H.F. "Certified reference materials"; CANMET Report 80-6E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1980.

2. ISO Method 256 "Iron ores - Determination of sodium and potassium contents - Flame atomic absorption spectrometric method".

3. ISO Method 643 "Iron ores - Properties of pre-dried test sample".

4. Brownlee, K.A. "Statistical theory and methodology in science and engineering"; John Wiley and Sons, Inc., New York; 1960.

5. Steger, H.F. "The new certification procedure of the Canadian Certified Reference Materials Project"; Geostandards Newsletter V:189-193; 1981.

6. Steger, H.F. "A re-assessment of the criteria for certifiability in CCRMP"; Geostandards Newsletter VI:17-24; 1982.

7. Steger, H.F., Bowman, W.S., Sutarno, R. et Faye, G.H. "Iron ore SCH-1: Its characterization and preparation for use as a certified reference material"; Division Report MRP/MSL 75-168(TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1975.

8. Sutarno, R., Charette, D.J., Bowman, W.S. et Faye, G.M. "Certification of reference iron ore SCH-1 for sodium and potassium"; Division Report MRP/MSL 78-5; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1978.

ANNEXE A

ESSAIS D'HOMOGÉNÉITÉ DU MW-1

ESSAIS D'HOMOGÉNÉITÉ DU MW-1

On a fait effectuer les laboratoires du CANMET des analyses en triple de 12 bouteilles afin de déterminer l'homogénéité du MW-1 en fer, en silicium et en titane, par une méthode de fluorescence X à l'aide de granules de poudre comprimée. Voici comment on a choisi les bouteilles: les 1180 bouteilles ont été réparties en 11 lots de 99 et un douzième de lot de 91 bouteilles. Le numéro de la première bouteille a été choisi au hasard à l'intérieur du premier lot. Les numéros des onze autres bouteilles ont été obtenus en ajoutant 99 au numéro de la bouteille précédente. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 8.

Le Lakefield Research of Canada Limited a aussi effectué trois analyses similaires de 15 bouteilles afin d'évaluer, au moyen de méthodes chimiques, l'homogénéité du MW-1 en silicium et en sodium. Pour le sodium, on s'est servi de la méthode 256 de l'ISO (2). Les essais portaient sur les 12 bouteilles choisies de la façon mentionnée précédemment pour l'analyse au CANMET et sur trois bouteilles additionnelles choisies au hasard dans le lot complet. Les résultats sont présentés au tableau 9.

On a effectué une analyse de variance pour évaluer l'homogénéité (4). Cette méthode consiste à comparer le rapport du carré moyen entre bouteilles au carré moyen à l'intérieur des bouteilles avec la valeur de F au niveau de probabilité de 95%. Aucune des méthodes d'analyse n'a révélé la présence d'inhomogénéité d'une bouteille à l'autre.

Tableau 8a - Confirmation d'homogénéité en fer du MW-1 (fluorescence des rayons X)

N° de la bouteille	Fe (dénombrement) Valeur par essai			Valeur moyenne
43	2,098,311	2,096,375	2,118,429	2,104,371
142	2,078,432	2,079,046	2,086,241	2,081,240
241	2,102,442	2,090,577	2,090,548	2,096,322
340	2,090,924	2,090,161	2,095,439	2,092,175
439	2,080,367	2,092,319	2,073,793	2,082,160
538	2,093,351	2,104,577	2,098,473	2,098,800
637	2,102,993	2,102,900	2,089,729	2,098,539
736	2,068,124	2,090,849	2,098,423	2,085,799
835	2,089,218	2,094,041	2,094,668	2,092,642
934	2,098,665	2,095,595	2,063,735	2,085,998
1033	2,074,474	2,091,852	2,091,963	2,086,096
1132	2,098,579	2,111,333	2,095,617	2,101,843
		Moyenne globale		2,092,165

Tableau d'analyse de variance pour le fer

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre bouteilles	11	$5,561 \times 10^8$
À l'intérieur des bouteilles	24	$2,981 \times 10^8$
Total	35	

Valeur de F calculée = 1,866

F.95 (11,24) = 2,20

L'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre les bouteilles est acceptée pour le fer

Tableau 8b - Confirmation d'homogénéité en silicium du MW-1 (fluorescence des rayons X)

N° de la Bouteille	Si (dénombrement) Valeur par essai			Valeur moyenne
43	13,005	13,018	12,772	12,932
142	16,214	12,417	12,381	13,670
241	12,929	12,775	12,760	12,821
340	12,873	12,910	12,985	12,923
439	12,529	12,710	12,017	12,419
538	12,621	12,492	12,798	12,637
637	12,959	12,345	12,687	12,663
736	12,391	12,430	12,338	12,386
835	12,836	12,230	12,472	12,512
934	12,836	12,681	12,393	12,637
1033	12,670	12,433	12,893	12,665
1132	12,363	12,709	12,829	12,634
		Moyenne globale		12,742

Tableau d'analyse de variance pour le silicium

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre bouteilles	11	$1,036 \times 10^6$
À l'intérieur des bouteilles	24	$1,347 \times 10^6$
Total	35	

Valeur de F calculée = 0,769

F.95 (11,24) = 2,20

L'hypothèse nulle d'une différence de zero entre les bouteilles est acceptée pour le silicium

Tableau 8c - Confirmation d'homogénéité en titane du MW-1 (fluorescence des rayons X)

N° de Bouteille	Ti (dénombrement) Valeur par essai			Valeur moyenne
43	65,988	68,349	69,848	68,061
142	73,155	69,352	67,766	70,091
241	67,250	67,897	68,405	67,851
340	68,114	68,691	68,467	68,424
439	66,200	68,245	66,417	66,954
538	68,126	69,168	69,684	68,992
637	70,913	69,300	67,330	69,181
736	66,917	65,109	68,540	66,855
835	67,540	69,879	65,740	67,720
934	68,165	63,387	66,629	66,060
1033	68,079	67,574	65,890	67,181
1132	65,689	71,356	69,455	68,500
		Moyenne globale		67,989

Tableau d'analyse de variance pour le titane

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre bouteilles	11	$1,156 \times 10^7$
À l'interieur des bouteilles	24	$9,883 \times 10^6$
Total	35	

Valeur de F calculée = 1,169

F.95 (11,24) = 2,20

L'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre les bouteilles est acceptée pour le titane

Tableau 9a - Confirmation d'homogénéité en silicium du MW-1 (méthode chimique)

N° de bouteille	Si (moyenne en %) Valeur par essai			Valeur moyenne
43	2,16	2,11	2,12	2,12
142	2,15	2,14	2,18	2,16
241	2,16	2,11	2,15	2,14
307	2,14	2,16	2,15	2,15
340	2,18	2,12	2,16	2,15
439	2,16	2,15	2,15	2,15
538	2,15	2,18	2,17	2,17
552	2,16	2,18	2,17	2,17
637	2,16	2,12	2,17	2,15
736	2,16	2,15	2,16	2,16
831	2,11	2,20	2,18	2,13
835	2,13	2,17	2,16	2,15
934	2,18	2,18	2,15	2,17
1033	2,17	2,13	2,16	2,15
1132	2,17	2,16	2,16	2,16
		Moyenne globale		2,155

Tableau d'analyse de variance pour le silicium

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre bouteilles	14	$3,514 \times 10^{-4}$
À l'intérieur des bouteilles	30	$4,933 \times 10^{-4}$
Total	44	

Valeur de F calculée = 0,712

F.95 (14,30) = 2,037

L'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre les bouteilles est acceptée pour le silicium

Tableau 9b - Confirmation d'homogénéité en sodium du MW-1 (méthode chimique)

N° de Bouteille	Na (moyenne en %) Valeur par essai			Valeur moyenne
43	0,0118	0,0114	0,0113	0,0115
142	0,0118	0,0112	0,0113	0,0114
241	0,0119	0,0116	0,0112	0,0116
307	0,0118	0,0115	0,0112	0,0115
340	0,0117	0,0113	0,0111	0,0114
439	0,0119	0,0112	0,0110	0,0114
538	0,0118	0,0115	0,0111	0,0115
552	0,0117	0,0115	0,0110	0,0114
637	0,0117	0,0113	0,0113	0,0114
736	0,0120	0,0110	0,0113	0,0114
831	0,0117	0,0115	0,0114	0,0115
835	0,0117	0,0115	0,0111	0,0114
934	0,0116	0,0118	0,0112	0,0115
1033	0,0114	0,0114	0,0112	0,0113
1132	0,0120	0,0116	0,0116	0,0117
		Moyenne globale		0,0115

Tableau d'analyse de variance pour le sodium

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre bouteilles	14	$2,975 \times 10^{-8}$
À l'intérieur des bouteilles	30	$1,033 \times 10^{-7}$
Total	44	

Valeur de F calculée = 0,288

F.95 (14,30) = 2,037

L'hypothèse nulle d'une différence de zéro entre les bouteilles est acceptée pour le sodium

ANNEXE B

LABORATORIES PARTICIPANTS

LABORATOIRES PARTICIPANTS

CANMET, Énergie, Mines et Ressources
Laboratoires des sciences Minérales,
Ottawa (Ontario)

Dofasco, Inc.
Hamilton (Ontario)
W. Van de Vrande

HOGANAS A.B.
Division de la métallurgie
Hoganas (Suède)
W. Zensch

INCO Ltée
Laboratoire de recherche
J. Roy Gordon
Mississauga (Ontario)
V.J. Zatka

Compagnie minière IOC
Laboratoire spécial
Sept-Iles (Québec)
S.H. Ng

Ledoux and Company
Teaneck (New Jersey)
S. Kallmann

Lerch Brothers Incorporated
Hibbing (Minnesota)
R. Carlson

LUOSSAVAARA-KIRUNAVAARA AB,
Laboratoire de recherche central
Kiruna (Suède)
S.O. Eriksson

Ministère de l'Énergie et des Ressources
Direction de l'Analyse et du Contrôle
Gouvernement du Québec
Sainte-Foy (Québec)
M. Pichette

Stelco Incorporated
Hilton Works
Hamilton (Ontario)
O.P. Bhargava

United States Steel Corporation
Analytical Chemistry Division
Research Laboratory
Monroeville (Pennsylvanie)
L.M. Melnick

United States Steel Corporation
Minerals Beneficiation Division
Research Laboratory
Coleraine (Minnesota)
R.L. Bleifuss